

ных ячеек твердых растворов $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, что связано с размерным эффектом. Кристаллическая структура $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ с параметрами: $a = b = 3.868 \text{ \AA}$, $c = 7.658 \text{ \AA}$ (пр. гр. $P4/mmm$).

Величины средних коэффициентов термического расширения для $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$, определенные методом высокотемпературной дилатометрии, составили на воздухе в температурном интервале 298–1273 К – $15.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x=1.6$) и $13.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x=2.0$).

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов $\text{YBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $x=1.6$ и 2 получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе.

1. Karen P. Chemistry and thermodynamics of the twin charge-ordering transitions in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281 – 292.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00620 и Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛАМИН-2- КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Харсеев В.А., Брылев М.И., Кудрявцева Т.Н.

Юго-западный государственный университет
305040, г.Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

Осуществлена циклизация 3'-метил и 4'-метилдифениламин-2-карбоновых кислот в условиях микроволнового излучения в лабораторной системе MARS фирмы SEM Corrogation при мощности микроволнового излучения 400 Вт и определены константы скорости процессов в среде серной кислоты при различных температурах и рассчитаны энергии активации (табл. 1, 2)

Показано, что значения констант скорости выше, а значения энергии активации ниже для процессов, проводимых в условиях микроволнового излучения.

Выявлено, что использование микроволнового излучения способствует ускорению процесса сульфирования.

Процессы циклизации и сульфирования протекают с соизмеримыми скоростями.

Таблица 1 – Кинетические параметры реакций конденсации метилзамещенных дифениламин-2-карбоновых кислот в среде серной кислоты

| Исходная дифенил- амин-2- карбоновая кислота | $k, \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, при $T^{\circ}\text{C}$ | | | | | | | |
|--|--|------|------|------|------------------------|------|------|------|
| | Микроволновый нагрев | | | | Термический нагрев [1] | | | |
| | 70 | 80 | 90 | 100 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 3'-метил | | 6,62 | 17,9 | 44,0 | 1,18 | 4,42 | 8,46 | 37,5 |
| 4'-метил | 3,46 | 10,0 | 16,7 | 31,5 | 1,37 | 5,01 | 11,9 | 24,1 |

Таблица 2 – Значения энергии активации для процессов циклизации метилзамещенных дифениламин-2-карбоновых кислот

| Исходная дифениламин-2- карбоновая кислота | $E_a, \text{ кДж/моль}$ | |
|--|-------------------------|------------------------------|
| | Микроволновый нагрев | Термический нагрев [1, 2] |
| 3'-метил | 103 | 116 |
| 4'-метил | 76 | 101 |

Установлено, что при циклизации 3'-метил дифениламин-2-карбоновой кислоты 1- и 3-метилакридоны образуются с близкими скоростями примерно в равных соотношениях, таким образом, использование микроволнового излучения не оказывает влияния на соотношение изомеров.

1 Ю.Д. Маркович. Кинетические характеристики реакции циклизации метилзамещенных дифениламин-2-карбоновых кислот в среде серной кислоты // Известия КурскГТУ, Курск.: Курск гос. техн. ун-т, - 2007. - №3 (20). - С.37-39

2 Ю.Д. Маркович, Т.Н. Кудрявцева, Н.А. Пелевин, Д.С. Лоторев, М.И. Брылев, А.П. Корсаков. Реакции циклизации 3'-замещенных дифениламин-2-карбоновых кислот в среде серной кислоты. Энергии активации // Сб. матер. XIX-ой Всерос. Науч.– техн. конф. "Материалы и упрочняющие технологии - 2007", Курск КГТУ, 2007, С.111-113